

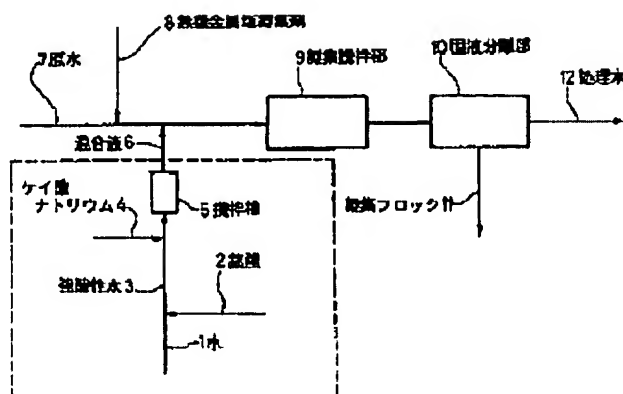
FLOCCULATING TREATMENT OF WATER

Patent number: JP11057740
Publication date: 1999-03-02
Inventor: KATAOKA KATSUYUKI; OTSU TAKESHI
Applicant: EBARA CORP
Classification:
- International: C02F1/52; B01D21/01; C02F1/52; B01D21/01; (IPC1-7): C02F1/52; B01D21/01
- european:
Application number: JP19970228363 19970825
Priority number(s): JP19970228363 19970825

Report a data error here

Abstract of JP11057740

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide the flocculating and treating technology of water high in safety and high in the forming effect of flocculated flocks even in a city water treatment by using silicic acid. **SOLUTION:** In this treating method, a silicic acid aq. soln. 6 having 5-10% SiO₂ concn., pH3-4.5 and ≥ 10 mPa.S rotational viscosity is poured into raw water 7 to be treated together with an inorg. metallic salt flocculate 8 such as aluminum (aluminum sulfate, PAC) and iron (ferric chloride, iron polysulfate). In the case, the silicic acid aq. soln. 6 is prepared by adding sodium silicate 4 to strongly acidic water 3 having \leq pH 1.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-57740

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月2日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I
C 0 2 F 1/52		C 0 2 F 1/52 Z
B 0 1 D 21/01	1 0 2	B 0 1 D 21/01 1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-228363

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月25日

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 片岡 克之

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

(72) 発明者 大津 健史

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

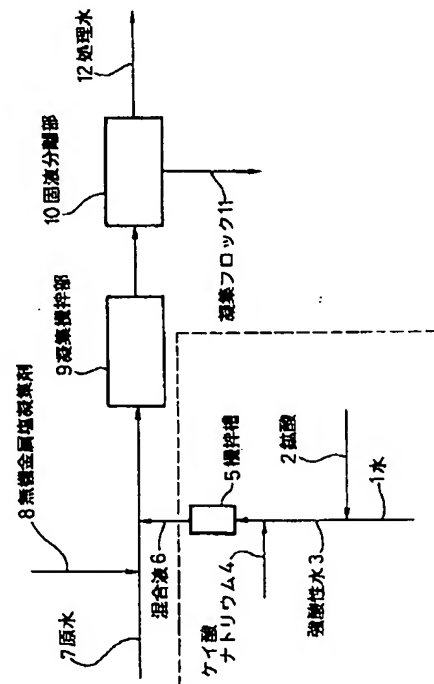
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 水の凝集処理方法

(57) 【要約】

【課題】 ケイ酸を利用することにより上水処理においても安全性が高く、凝集フロック形成効果が高い、水の凝集処理技術を提供する。

【解決手段】 SiO_2 濃度5～10%、pH3～4.5、回転粘度10 mPa・S以上のケイ酸水溶液6をアルミニウム(硫酸ばん土、PAC)、鉄(塩化第二鉄、ポリ硫酸鉄)などの無機金属塩凝集剤8とともに処理対象原水7に注入することを特徴とし、該ケイ酸水溶液6はpH1以下の強酸性水3にケイ酸ナトリウム4を添加して調製することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 SiO_2 濃度5～10%、 pH 3～4.5、回転粘度10 $\text{mPa} \cdot \text{S}$ 以上のケイ酸水溶液を無機金属塩凝集剤とともに処理対象原水に注入することを特徴とする水の凝集処理方法。

【請求項2】 pH 1以下の強酸性水にケイ酸ナトリウムを添加して前記ケイ酸水溶液を調製することを特徴とする請求項1記載の水の凝集処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種用排水の凝集処理方法に関するものであり、特に、ケイ酸（本発明においては、以降、活性シリカともいう）を用いた、上水処理に好適な新規凝集処理方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】各種用排水の懸濁質、溶存有機物、リン酸イオンを除去するために広く凝集処理が行われている。これらの凝集処理に於いて凝集剤として、硫酸アルミニウム（硫酸バンド）、ポリ塩化アルミニウム（PAC）、硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄、などのアルミ系もしくは鉄系の無機金属塩凝集剤が利用される。最近ではチタン系の無機金属塩凝集剤の利用も試験的に検討されている。これらの無機凝集剤は、単独使用では十分大きなフロックが形成されないため、凝集沈殿工程、砂ろ過工程の固液分離速度が小さいという欠点がある。また凝集分離工程から排出される汚泥の沈降濃縮脱水性が悪いという欠点もあった。

【0003】このため従来より、各種高分子凝集剤がフロック形成を促進するために多用されている。しかし上水処理には有機高分子凝集剤の安全性に心配があるため使用が認可されていない。また上水処理の原水の富栄養化が進みクロコシスチスなどの藻類が多量に含まれる原水ではPAC又は硫酸バンドでは極めて沈降性の悪いフロックしか形成されず、フロックが浮上してしまうこともあり藻類の効果的除去ができなくなるという問題点もあった。

【0004】上水処理分野では安全性の高い凝集助剤として、昭和30年代に米国のBaylis氏が見出した活性シリカの使用が検討された。このBaylis法とは「水ガラスを水で希釈してケイ酸濃度1.5%の水溶液とし、これに硫酸を加えて pH 8.5に調整し、室温において2時間攪拌しケイ酸モノマーを重合させ重合ケイ酸すなわち活性シリカを得る」という方法である。しかしこのBaylis法では、活性シリカ製造時のゲル化トラブルが頻発し、安定して活性シリカを製造することが非常に難しいため我が国では実用化されなかった。またこのBaylis法によって製造される活性シリカはさほど凝集フロック形成効果が高くないというマイナス面もあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし最近、活性シリ

カを再評価しようとする動きが出ており、例えば特許公告平4-75796号公報に開示の「水処理方法および水処理用凝集剤」には「ケイ酸モノマーの極限粘度の約2倍以上の極限粘度を有する重合ケイ酸と、水中で水酸化物を形成しうる金属の可溶性塩を、該金属に対する珪素のモル比が2以上となる比率で処理対象水中に注入攪拌する」というケイ酸を利用する凝集処理法が開示されている。

【0006】しかし本発明者が上記特許公告平4-75796号公報に開示の技術を詳細に検討したところ、次の様な問題点がありさらに優れた技術を開発する必要があることが認められた。

①ケイ酸モノマーを重合させて重合ケイ酸を調整するのに、2時間から6時間を必要とする。従って活性シリカの作成に長時間を要するほか、大容積の重合タンクも必要となる。

②また回分操作によって活性シリカを製造しなければならず、活性シリカの連続製造ができない。

【0007】③ケイ酸濃度、水温、攪拌強度、 pH などの微妙なずれによって、ケイ酸モノマーの所要重合時間が大きく変化してしまう。そのため、ケイ酸モノマーの重合時間の設定が非常に難しく、該重合時間の設定を誤ると重合中にケイ酸のゲル化トラブルを引き起こし、凝集剤として使用不能となる。また、該重合時間が不足すると凝集効果の悪いものしか得られない。また極限粘度の測定には、熟練者でも1時間以上かかるので極限粘度を測定しながら重合時間を制御するという方法は実際には利用できないことも判った。

④製造した重合ケイ酸（活性シリカ）濃度が3%程度と希薄であるため、水ガラス（ケイ酸濃度約30%）を10倍に希釈しなければならず、大容積の希釈槽が必要となる。また原水への活性シリカの注入ポンプも大きいものを必要とする。

【0008】⑤珪素／金属イオンのモル比が2以上と大きいと必然的にシリカの注入率が多量になり薬注コストが高くなる。

⑥製造された活性シリカ液をそのまま保存すると短時間でゲル化するので、ゲル化を遅延させるため酸を添加し pH 2以下に下げなければならない。

本発明は上記従来技術の欠点を解決し、ケイ酸を利用することにより、上水処理においても安全性が高く、凝集フロック形成効果が高い、凝集処理技術を提供しようとするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は処理対象原水を凝集処理する現場において、従来知られていなかった条件によってケイ酸水溶液から活性シリカを作成し、処理対象原水に注入するものである。すなわち本発明は

(1) SiO_2 濃度5～10%、 pH 3～4.5、回転粘度10 $\text{mPa} \cdot \text{S}$ 以上のケイ酸水溶液をアルミニウム（硫酸

ばん土、PAC)、鉄(塩化第二鉄、ポリ硫酸鉄)などの無機金属塩凝集剤とともに処理対象原水に注入することを特徴とする水の凝集処理方法。

(2) pH1以下の強酸性水にケイ酸ナトリウムを添加して前記ケイ酸水溶液を調製する前記(1)記載の水の凝集処理方法。

【0010】上記本発明の水の凝集処理方法は、活性シリカとして SiO_2 濃度5~10%、pH3~4.5、回転粘度10 mPa・s以上の該ケイ酸水溶液(以下、単に活性シリカともいう)を用いる事により以下の様な問題を解決することができた。

①活性シリカの製造時に、ケイ酸のゲル化トラブルがまったく発生しない。

②ケイ酸の重合時間が短時間(数分~2時間)で良く、重合タンクが不要もしくは小さいものですみ、連続製造法や、処理対象原水への注入時におけるオンサイトでの製造も可能になる。

③製造した活性シリカへのゲル化遅延剤(酸)の添加を不要にする。

【0011】尚、本発明に言う「回転粘度」とは、リオン株式会社製品;ビスコテストVT-03型回転粘度計で測定した、20~25℃における粘度と定義する。本回転粘度計は、筒型ローターを試料液に入れて一定速度で回転させ、ローターに生じた粘性抵抗を測定するものである。測定時間は2分程度と極めて短時間に行える。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明の水の凝集処理方法における活性シリカの原料としては、水ガラス又はケイ酸ナトリウム粉末(以下、単にケイ酸ナトリウムともいう)を利用できる。pH1以下の強酸性水を作るための酸(以下、単に鉱酸ともいう)は硫酸、塩酸が好ましい。硝酸は、添加する原水に富栄養化原因物質である硝酸性窒素を原水に添加してしまうため、あまり好ましくない。

【0013】本発明においては、pH1以下の強酸性水に対し水ガラス又はケイ酸ナトリウムを添加することが重要である。ケイ酸ナトリウムに酸を添加するとケイ酸がアルカリ性領域を通過するので、ケイ酸のゲル化トラブルを非常に引き起こしやすい。またpHが1以上の酸性水にケイ酸ナトリウムを添加すると、添加後のpHが高くなり、ゲル化トラブルを引き起こす危険が大きい。

【0014】また、強酸性水とケイ酸ナトリウムを混合した時点でのケイ酸濃度の設定は極めて重要であり、ケイ酸濃度を5~10%最も好ましくは8~9%に設定すること、かつケイ酸ナトリウム添加後のpHを3~4.5最も好ましくはpH3.5~4、回転粘度10 mPa・s以上という条件を満足させることにより、活性シリカの重合槽を設けずに、強力なフロック形成促進作用を持った活性シリカが、短時間で連続的に製造できることを本発明者は見出した。

【0015】上記の条件範囲を外れると酸性水とケイ酸ナトリウムとの混合中にゲル化が起きたり、活性シリカの製造に数時間を必要としたり、凝集効果が高い活性シリカが作成できなくなるなどの欠点が生じる。ケイ酸濃度が10%を超えると酸性水とケイ酸ナトリウムとを混合する過程でケイ酸がゲル化するので、適用してはならない。またケイ酸濃度5%未満では重合時間を2時間以上にしないと凝集能力の大きい活性シリカが作成できないので、短時間で活性シリカを製造するという目的を達成できない。また、本発明で用いる活性シリカは、回転粘度が10 mPa・s未満ではほとんど凝集フロック形成促進効果がなく、300 mPa・sを超えるとゲル化危険領域であるので好ましくない。

【0016】本発明の水の凝集処理方法において、活性シリカと共に注入する無機金属塩凝集剤としては、特に限定されないが、前記従来通りの、硫酸アルミニウム(硫酸バンド)、ポリ塩化アルミニウム(PAC)、硫酸第二鉄、ポリ硫酸第二鉄、塩化第二鉄などのアルミ系はもしくは鉄系ものが好ましい。また、最近では試験的に検討されているチタン系の無機金属塩凝集剤を利用することもできる。

【0017】本発明の適用フロー図を図1にまとめた。なお、図1において破線枠内が本発明の方法において使用する活性シリカの作成工程である。水道水等の水1に硫酸又は塩酸等の鉱酸2を添加して強酸性水3を作る。水1に鉱酸2を混合するには管路攪拌又は混合タンクを用いる。

【0018】これに水ガラス又はケイ酸ナトリウム粉末等のケイ酸ナトリウム4を添加して攪拌槽5で数分間激しく混合する。攪拌槽5の代わりにステイックミキサーなどの管路攪拌器を適用しても良い。この混合液6のケイ酸濃度が5~10%、pH3~4.5ケイ酸水溶液の回転粘度が10 mPa・s以上になるように鉱酸2とケイ酸ナトリウム4の添加量および攪拌槽5の攪拌時間を設定することが本発明のポイントである。ケイ酸濃度が高いほど攪拌時間は短時間で良いが、所定の濃度以上では、直ちに、ケイ酸のゲル化が生じることになる。

【0019】このように条件設定することによって混合液6には凝集能力の高い活性シリカが形成され、凝集処理を行う原水7に無機金属塩凝集剤8とともに混合液6を注入すると凝集攪拌部(槽)9で速やかに非常に大きなフロックが形成され、沈殿槽などの固液分離10で高速度で、凝集フロック11と処理水12に固液分離できる。尚、活性シリカの調製における攪拌槽5から流出するケイ酸水溶液である混合液6の原水への注入を行わない場合(原水取水停止などの非常時など)、製造した混合液(ケイ酸水溶液)6をそのまま放置すると30分~1時間程度でゲル化するので混合液6(ケイ酸水溶液)に水1等を加えケイ酸濃度1%以下に希釈すると3日間ゲル化を防止できる。よって処理工程経路内がケイ酸

のゲル発生による閉塞を引き起こすことなく、非常時の安全策として好ましい。

【0020】原水7に対する混合液（活性シリカ水溶液）6の最適注入率は原水水質によって変化するのであらかじめジャーテストを行い最適注入率を設定すれば良い。上水処理の場合の適正注入率は活性シリカとして1～10mg/リットル程度の場合が多い。以上の方法によって次の重要効果が得られる。

①活性シリカの製造時に、ケイ酸のゲル化トラブルがまったく発生しない。

②ケイ酸の重合時間が短時間（数分～2時間）で良く、重合タンクが不要もしくは小さいもので良く、活性シリカの連続製造法や、処理対象原水への注入時におけるオンサイトでの製造も可能になる。

③製造した活性シリカへのゲル化遅延剤（酸）の添加が不要である。

【0021】本発明の特徴を明確化するため、従来技術（特許公告平4-75796）の活性シリカの回分製造法を図2に示した。従来法は、図2のように、水ガラス原液21を水1で希釈する希釈槽22、希釈された水ガラス水溶液と鉬酸を2混合しpHを4程度に調整する中和槽23、さらにケイ酸モノマーを4～6時間重合させる大容量の重合槽24、および重合槽24から流出する重合シリカ（活性シリカ）水溶液を一定量（一日分程度）貯留する貯槽25が不可欠である。また貯槽25中の活性シリカのゲル化を遅延させるための酸26も必要である。なお、図2中、貯槽25にて貯留された活性シリカは、薬注ポンプ27により処理対象原水に注入される。本発明の方法では、図2における希釈槽22、中和槽23、重合槽24、貯留槽25およびゲル化遅延用酸のすべてが不要である。

【0022】

【実施例】

〔実施例1〕ケイ酸水溶液の重合時間を変化させ、回転粘度（リオン株式会社製品；製品名ビスコテスターVT-03：の回転粘度計を使用）と凝集効果の関係を調べたところ、回転粘度が数mPa・sではほとんど凝集フロック形成促進効果がなく、10mPa・s以上になると非常に優れた凝集フロック形成効果を示すことを見出した。また回転粘度が300mPa・sを超えるとゲル化直前状態になりゲル化危険領域であることが見出された。

【0023】〔実施例2〕図3に各種ケイ酸濃度におけるpH4一定条件での重合時間とケイ酸水溶液の粘度の関係を測定した結果を示す。グラフの縦軸の粘度はリオン社のビスコテスター回転粘度計による回転粘度を示す。図3からケイ酸水溶液のケイ酸濃度が5%未満では回転粘度が10mPa・s以上に達する時間が2時間以上と長く、ケイ酸を重合させる重合槽が不可欠であるのに対し、ケイ酸濃度が6%以上では数分間～1時間で回転

粘度が10mPa・sに達するので、強酸性水に水ガラスを混合し0～1時間攪拌するだけで効果的な凝集フロック形成効果を発揮する活性シリカが製造されることが判明した。またケイ酸濃度が11%を超えると強酸性水と水ガラスを混合した時点でほぼ瞬間的にゲル化が起きるため、この条件は採用できないことが判った。

【0024】〔実施例3〕ケイ酸水溶液のケイ酸濃度が10%一定で、pHを2～5に変えたときの重合時間と回転粘度が10mPa・sに達する時間の関係を表1に示す。pH4～4.5の条件では2分以下で十分であり、強酸性水と水ガラスを本発明条件で1～2分間混合するだけで凝集効果の高い活性シリカが製造できる。pH2では228分と長時間であり、大容量の重合槽が必要になるので合理的でなく、pHが5では鉬酸と水ガラスを混合直後にゲル化が起きるので適用できない。従って好適pHは3～4.5であることが認められた。

【0025】

【表1】

表1

pH	所要時間 (min)
2	228
3	16
4	2
4.5	0.4
5	瞬間的にゲル化

【0026】〔実施例4〕

活性シリカの製造例

水道水985ccに濃硫酸を15cc添加しpH0.3の強酸性を作った。次に3号水ガラスを水で約2倍に希釈し、ケイ酸濃度20%に調整した液を1kg加え混合した。この液のpHは1.44であった。次に40%苛性ソーダを加え、ケイ酸濃度10%、pH3.8に調整し3分攪拌した。この液の回転粘度は温度25度Cにおいて12mPa・sであった。

【0027】〔実施例5〕

凝集処理試験

前記実施例4によって製造した活性シリカ（SiO₂濃度10%、pH3.8、回転粘度12mPa・s）の凝集効果を調べるため、凝集試験をジャーテストによって行った。ジャーテストは150rpm 2分、30rpm 5分で行い攪拌停止後5分後の上澄水濁度を測定した。処理対象原水は水道水にカオリン粘土を添加し濁度50度、Mアルカリ度55mg/リットル、pH7.3に調整したものをを用いた。無機金属塩凝集剤にはPACを用い、PAC原液基準で20mg/リットル注入した。この結果を表2に示した。

【0028】

【表2】

表2

活性シリカ注入率(mg/リットル)	フロック析出時間[秒]	フロック大きさ等級	上澄水濁度(度)
0	65	D	4
5	35	B〜一部A	2
10	27	A	1

活性シリカ注入率は珪酸としての注入率である。またフロック大きさ等級は次の基準で表したものである。

A: 5mm以上、B: 2〜3mm、C: 1〜2mm、D: 1mm未満

【0029】

【発明の効果】本発明の水の凝集処理方法により、上水処理においても安全性が高く、凝集フロック形成効果も高いものとすることができた。なお、本発明は、活性シリカとして、 SiO_2 濃度5〜10%、pH3〜4.5、回転粘度10 mPa・S以上のケイ酸水溶液を用いることにより、以下に示す効果が観られた。

【0030】①活性シリカを数分程度という極めて短時間で連続的に製造でき、活性シリカ製造中のケイ酸のゲル化トラブルを確実に妨げる。

②5〜10%の高濃度の活性シリカを容易に製造し、用いることができる。

③活性シリカの製造において、従来技術において必要とされていた、水ガラス希釈槽、重合槽、活性シリカ貯槽が不要となり、よって該製造設備も簡単にすることができる。

④活性シリカの凝集効果が高い。

⑤活性シリカのゲル化遅延剤(酸)が不要である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の方法の工程の概略を示す図。

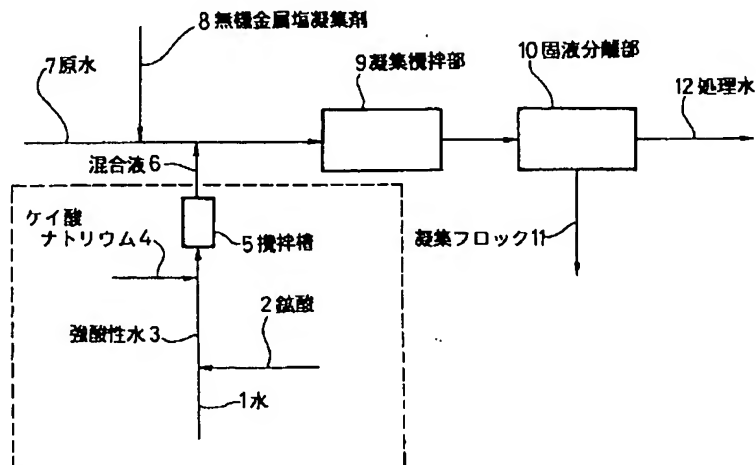
【図2】従来の活性シリカの製造方法の工程の概略を示す図。

【図3】各種ケイ酸濃度における重合時間とケイ酸水溶液の粘度の関係を示すグラフ。

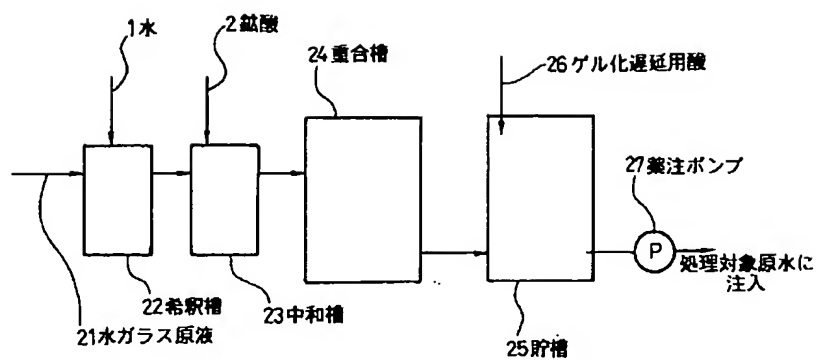
【符号の説明】

- 1 水
- 2 珪酸
- 3 強酸性水
- 4 ケイ酸ナトリウム
- 5 攪拌槽
- 6 混合液
- 7 原水
- 8 無機金属塩凝集剤
- 9 凝集攪拌部
- 10 固液分離部
- 11 凝集フロック
- 12 処理水
- 21 水ガラス原液
- 22 希釈槽
- 23 中和槽
- 24 重合槽
- 25 貯槽
- 26 ゲル化遅延用酸
- 27 薬注ポンプ

【図1】



【図2】



【図3】

